

( $\delta^1\text{H}=6.84$  (4a), verglichen z. B. mit 8.56 (2)). Die Größe der Kopplungskonstante  $^1J(\text{PC})$  entspricht ebenfalls der Erwartung. Daraus folgt ein beachtlicher Anteil der Resonanzstrukturen B und C [Gl. (1)] an der tatsächlichen Struktur von 4. B ist ein mesomeriestabilisiertes Bis( $\sigma$ -organo)phosphonium-Ion<sup>[11]</sup>. Die Kation-/Anion-Wechselwirkung hat offensichtlich nur einen geringen Einfluß; Prototropie, d. h. das Auftreten tautomerer Formen (am Phosphoratom H-substituierte Ylide sind selten), wurde nicht beobachtet.

Die Verbindungen 4a,b sind somit Beispiele für eine stark polarisierte  $\text{P}^{\text{III}}\text{C}$ -Doppelbindung und für eine Mesomeriebeziehung  $\text{P}^{\text{III}}=\text{C}(\text{sp}^2)/\text{P}^{\text{V}}=\text{C}(\text{sp}^2)$ . Eine vergleichbare Mesomeriebeziehung wurde unseres Wissens bisher nicht beschrieben<sup>[12]</sup>.

Auch bei Vinylphosphoniumsalzen beobachtet man eine Polarisierung der Doppelbindung, die zu einem entschirmten  $\beta$ -C-Atom mit erhöhter Elektrophilie führt<sup>[13]</sup>. Dies unterstreicht die aus der Schrägbeziehungsregel gefolgerte Analogie von Kohlenstoff und Phosphor.

Eingegangen am 19. Dezember 1985,  
ergänzte Fassung am 10. Februar 1986 [Z 1596]

CAS-Registry-Nummern:

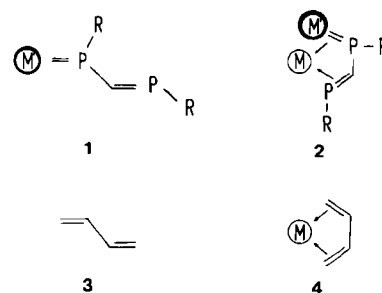
4a: 101519-15-7 / 4b: 101519-16-8.

- [1] H. Schmidbaur, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 205, zit. Lit.  
 [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.  
 [3] a) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 96 (1984) 619; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 618; b) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; c) R. Appel, P. Fölling, B. Josten, M. Siray, V. Winkhaus, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 620; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 619; d) M. Yoshifuji, K. Toyota, N. Inamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 689.  
 [4] a) A. H. Cowley, J. E. Kidluff, N. C. Norman, M. Pakulski, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 4845; M. Yoshifuji, I. Shiria, K. Ando, N. Inamoto, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 933; D. H. Champion, A. H. Cowley, *Polyhedron* 4 (1983) 1791; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, noch unveröffentlicht, siehe auch [3b].  
 [5] 4a,  $\text{Fp}=153\text{--}155^\circ\text{C}$ ; NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $^{31}\text{P}$ :  $\delta(\text{P}^{\text{III}})=383.3$ ,  $\delta(\text{P}^{\text{V}})=11.0$  ( $^2J(\text{PP})=111.5$  Hz;  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=525$  Hz);  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{PCHP})=109.94$  (dd,  $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})=7.8$  Hz,  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})=82.0$  Hz);  $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{PCHP})=6.84$  (ddd,  $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{H})=17.8$  Hz,  $^2J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=9.0$  Hz,  $^2J(\text{HH})=10.5$  Hz),  $\delta(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=7.76$  (d,  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=525$  Hz). Die Konstitution folgt auch aus den röntgenographischen Untersuchungen; eine befriedigende Verfeinerung der Struktur war wegen der mangelnden Kristallqualität nicht möglich. Kristalldaten (4a · 2 Toluol): orthorhombisch,  $\text{P}2_12_1$ ;  $a=13.567(4)$ ,  $b=15.212(3)$ ,  $c=26.106(8)$  Å;  $V=5387.79$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ver}}=1.133$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z=4$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha)=3.24$  cm<sup>-1</sup>,  $F(000)=1968$ ,  $T=-35^\circ\text{C}$ .  
 [6] 4b,  $\text{Fp}=181\text{--}184^\circ\text{C}$ ; NMR ( $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $^{31}\text{P}$ :  $\delta(\text{P}^{\text{III}})=365.8$ ;  $\delta(\text{P}^{\text{V}})=23.5$  ( $^2J(\text{PP})=172.0$  Hz,  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=535$  Hz);  $^{13}\text{C}$ :  $\delta(\text{PCHP})=116.25$  ( $^1J(\text{P}^{\text{III}}\text{C})=11.0$  Hz;  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{C})=116.3$  Hz);  $^1\text{H}$ :  $\delta(\text{PCHP})$  nicht bestimmt (Überlagerung mit Aromatenbereich);  $\delta(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=8.94$  (ddd,  $^1J(\text{P}^{\text{V}}\text{H})=535.0$  Hz,  $^2J(\text{P}^{\text{III}}\text{H})=6.0$  Hz,  $^2J(\text{HH})=12.0$  Hz).  
 [7] A. H. Cowley, *Chem. Rev.* 85 (1985) 367, zit. Lit.  
 [8] Bisher publizierte  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von Phosphaalkenen enthalten  $\delta$ -Werte von +137.1 ( $\text{H}(\text{sBu})\text{NN}(\text{sBu})\text{P}=\text{C}(\text{Ph})\text{SiMe}_3$  [10a]) bis +252.5 ( $\text{Me}_3\text{SiP}=\text{C}(\text{OSiMe}_3)\text{Re}(\text{NO})(\text{CO})\text{C}_6\text{Me}_5$  [10b]).  
 [9] Bei Phosphaalkenen wie 2 liegt dieser Wert bei  $\delta \approx +170$  [3b]. Die Nachbarschaft eines Phosphoniumzentrums ließe dagegen eigentlich eine Entschirmung des  $\text{sp}^2$ -C-Atoms erwarten.  
 [10] a) R. Appel, S. Korte, M. Halstenberg, F. Knoch, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3610; b) L. Weber, K. Reizig, *Angew. Chem.* 97 (1985) 53; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 53.  
 [11] Als bisher einziges Beispiel für ein Bis( $\sigma$ -organo)phosphonium-Ion kann das Bis(ferrocenyl)phosphonium-tetrachloroaluminat gelten [7].  
 [12] Parallelen lassen sich aber zu 2-Phospha- und 2-Phosphonio-allyl-Kationen ziehen: R. O. Day, A. Willhalm, J. M. Holmes, R. R. Holmes, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 97 (1985) 775; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 764.  
 [13] a) Zur Reaktion von Vinylphosphoniumsalzen mit Nucleophilen siehe P. Keough, M. Grayson, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 631; b) zur Entschirmung des  $\beta$ -C-Atoms in Vinylphosphoniumsalzen siehe T. A. Albright, S. V. De Voe, W. J. Freeman, E. E. Schweizer, *ibid.* 40 (1975) 1651.

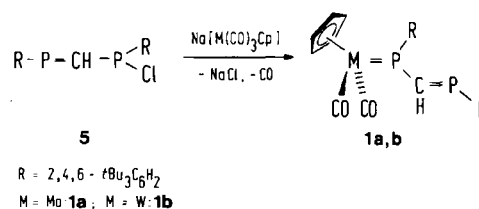
## Phosphoranaloga ungesättigter Kohlenwasserstoffe: Ein (*s-trans*)-1,3-Diphospha-4-metallabutadien und dessen (*s-cis*)- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplex\*\*

Von Hans H. Karsch\*, Hans-Ulrich Reisacher, Brigitte Huber, Gerhard Müller, Wolfgang Malisch und Klaus Jörg

Analogien zwischen Phosphor- und Kohlenstoffchemie sind bei gesättigten Systemen wohl dokumentiert<sup>[1]</sup> und wurden in den letzten Jahren auch auf ungesättigte Systeme übertragen<sup>[2,3]</sup>. Bisher konnten acyclische, konjugierte 1,3-Diphosphabutadiene nicht isoliert werden<sup>[3a]</sup>. Sie sind auch nicht als Komplexliganden bekannt, während es eine große Zahl von Komplexen mit einer isolierten PX-Mehrfachbindung gibt<sup>[4]</sup>. Die Einbeziehung eines Metalls in die Heterobutadieneinheit gelang bisher nur in cyclischen Verbindungen, die durch Komplexbildung stabilisiert sind<sup>[5]</sup>. Freie 1,3-Diphospha-4-metallabutadiene 1 und ihre Metallkomplexe 2, die 1 als acyclischen  $\pi$ -Liganden enthalten, wurden bisher nicht beschrieben. Sie wären echte Analoga zu Butadien 3 (im Grundzustand *s-trans*-konformiert) und seinen (*s-cis*)-Metallkomplexen 4.



Wir konnten nun Verbindungen des Typs 1 aus dem kürzlich beschriebenen 2-Chlorphosphino-substituierten 1-Phospha-1-alken 5<sup>[6a]</sup> erhalten. 1a,b<sup>[7,8]</sup> lassen sich als grüne, luftstabile Kristalle isolieren. Nach der Röntgen-Struk-



turanalyse von 1a ( $\text{M}=\text{Mo}$ )<sup>[7]</sup> können sie als *s-trans*-Heterobutadiene formuliert werden (Abb. 1). Dabei ist ein (unkomplexiert nicht erhältliches) 1,3-Diphosphaallylfragment<sup>[6b]</sup> „end-on“ über das planar koordinierte P1 an das Metallatom gebunden<sup>[9]</sup>. Eine (nicht kristallographische) Spiegelebene kann durch Mo, P1, C1 und P2 gelegt wer-

- [\*] Priv.-Doz. Dr. H. H. Karsch, Dipl.-Chem. H.-U. Reisacher, cand. chem. B. Huber, Dr. G. Müller  
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching  
 Prof. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. K. Jörg  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Am Hubland, D-8700 Würzburg  
 [\*\*] 4. Mitteilung über Hauptgruppenelementverbindungen mit Phosphinidensubstituenten. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 3. Mitteilung: [6b].

den. Die MoP1-Bindung ist mit 2.268(2) Å nur wenig länger als andere MoP-Doppelbindungen und deutlich kürzer als MoP-Einfachbindungen<sup>[10]</sup>. Die PC-Bindungslängen sind verschieden. P1-C1 entspricht einer (leicht verkürzten) Einfach- und P2-C1 einer Doppelbindung<sup>[2]</sup>. Die NMR-Daten, besonders die Tieffeldverschiebung der Signale der beiden Phosphorkerne und die große Kopplungskonstante  $^1J(WP)$ , stimmen gut mit Vergleichswerten überein<sup>[2,6,10]</sup>.

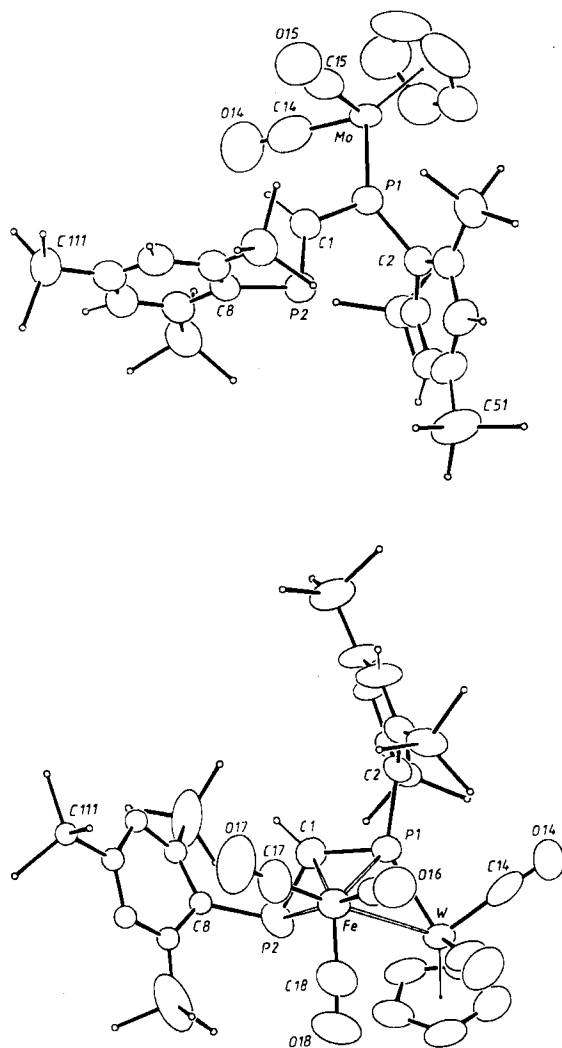
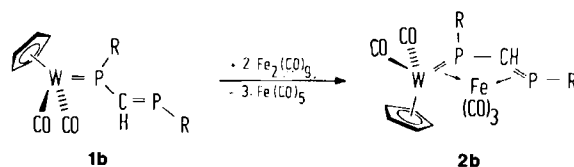


Abb. 1. Strukturen von **1a** (oben) und **2b** (unten) im Kristall; ORTEP, Schwingungsellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit, Me-Gruppen (bei **2b** auch isotrope Atome) mit willkürlichem Radius ohne H-Atome. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: **1a**: Mo-P1 2.268(2), P1-C1 1.799(6), P2-C1 1.685(6), P1-C2 1.867(6), P2-C8 1.867(6); Mo-P1-C1 120.8(2), Mo-P1-C2 138.9(2), C2-P1-C1 100.3(3), P1-C1-P2 125.1(3), C1-P2-C8 103.4(3). – **2b**: W-P1 2.365(3), P1-C1 1.74(1), P2-C1 1.76(1), P1-C2 1.88(1), P2-C8 1.86(2), Fe-W 2.980(2), Fe-P1 2.295(3), Fe-C1 2.11(1), Fe-P2 2.441(4), W-P1-C1 117.8(4), W-P1-C2 140.4(4), C2-P1-C1 100.5(5), P1-C1-P2 120.3(6), C1-P2-C8 101.3(6).

Als „klassischer“ Butadienkomplex des Typs 4 kann der Tricarbonylisenkomplex (Butadien)Fe(CO)<sub>3</sub> gelten. Um die Butadien-Analogie von **1** zu prüfen, haben wir **1b** mit Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> umgesetzt<sup>[11]</sup> und dabei rotbraune Kristalle von **2b** erhalten<sup>[12]</sup>. Eine Zwischenstufe tritt laut <sup>31</sup>P-NMR-Spektrum nicht auf. Die butadien-analoge Koordination von **1b** an das Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragment erfordert eine Rotation um die PC-Einfachbindung. Die NMR-Daten sind mit einer  $\pi$ -Koordination des Liganden **1b** in Einklang, insbesondere sind die Hochfeldverschiebungen der <sup>31</sup>P- und der <sup>13</sup>C-Resonanzen hierfür typisch<sup>[4,5,11]</sup>.



Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[12]</sup> bestätigt, daß **2b** ein Heterobutadien-Komplex ist (Abb. 1). Typisch sind die nahezu planare Anordnung des Ligandengerüsts WP1C1P2 und der Teilstruktur WP1C1C2, die Abstände des Eisensatoms von den Donoratomen W, P1, C1 und P2<sup>[5,11]</sup> und die Angleichung der beiden P-C1-Bindungslängen. Das Cp(CO)<sub>2</sub>W-Fragment ist gegenüber dem Cp(CO)<sub>2</sub>Mo-Fragment in **1a** nur wenig verändert. Die im Festzustand gefundene Konformation setzt eine Rotation um die WP-Doppelbindung während der Komplexbildung des Fe(CO)<sub>3</sub>-Fragments voraus. Die Rotationsstellung dieses Fragments stützt ebenfalls die Ansicht, daß **2b** ein Heterobutadienkomplex ist. Damit kann erstmals ein unkomplexiertes Diphospha-metallheterobutadien synthetisiert und gezielt als Ligand eingesetzt werden<sup>[13]</sup>.

Eingegangen am 19. Dezember 1985,  
ergänzte Fassung am 10. Februar 1986 [Z 1597]

- [1] M. Baudler, *Angew. Chem.* 94 (1982) 520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 492.
- [2] R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731, zit. Lit.
- [3] a) R. Appel, V. Barth, F. Knoch, *Chem. Ber.* 116 (1983) 938; b) A. Schmidpeter, C. Leyh, K. Karaghiosoff, *Angew. Chem.* 97 (1985) 127; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 124.
- [4] O. J. Scherer, *Angew. Chem.* 97 (1985) 905; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 924, zit. Lit.
- [5] a) K. Knoll, O. Orama, G. Huttner, *Angew. Chem.* 96 (1984) 989; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 976; b) H. Lang, L. Zsolnai, G. Huttner, *Chem. Ber.* 118 (1985) 4426.
- [6] a) H. H. Karsch, F. H. Köhler, H.-U. Reisacher, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3687; b) H. H. Karsch, H.-U. Reisacher, G. Müller, *Angew. Chem.* 98 (1986) 467; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) Nr. 5.
- [7] **1a**,  $T_f = 223-225^\circ\text{C}$ ; <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta(P1) = 303.4$ ,  $\delta(P2) = 324.3$  ( $^2J(PP) = 55$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta(C1) = 185.74$  (d,  $^1J(P2-C) = 65.9$  Hz); IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $\nu(\text{CO})$ , cm<sup>-1</sup>): 1932, 1850, Kristallstrukturdaten: triklin,  $P1$ ,  $a = 10.078(2)$ ,  $b = 15.178(3)$ ,  $c = 15.685(1)$  Å;  $\alpha = 95.24(1)$ ,  $\beta = 102.22(1)$ ,  $\gamma = 104.94(1)^\circ$ ;  $V = 2238.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.161$  g cm<sup>-3</sup> für  $Z = 2$ ,  $F(000) = 832$ ,  $T = 21^\circ\text{C}$ . 9919 unabhängige Reflexe, 5996 mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  beobachtet [ $(\theta - 2\theta)$ -Scan,  $\Delta\omega = 0.7 + 0.35 \tan\theta$ ,  $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.646$ ,  $\pm h$ ,  $\pm k$ ,  $\pm l$ , Mo $\kappa_{\text{Al}}$ ,  $\lambda = 0.71069$  Å, Graphit-Monochromator, CAD4]; Lösung durch Patterson-Methoden,  $R = 0.056$ ,  $R_w = 0.070$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop, H konstant,  $\nu$ BU-Gruppen C51/C111 in zwei Alternativen, 496 Parameter in zwei Blöcken, GFMLS);  $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{final}) = +1.17/-0.54$  e/Å<sup>3</sup>. – **1b**,  $T_f = 200^\circ\text{C}$  (Zers.); <sup>31</sup>P-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta(P1) = 246.7$ ,  $\delta(P2) = 332.5$  ( $^2J(PP) = 64$  Hz,  $^1J(WP) = 638$  Hz); <sup>13</sup>C-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 25°C):  $\delta(C1) = 188.14$  (dd,  $^1J(P2-C) = 65.3$ ,  $^1J(P1-C) = 8.6$  Hz); IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $\nu(\text{CO})$ , cm<sup>-1</sup>): 1928, 1842.
- [8] Aus **1b** entsteht in Benzol bei 5°C primär das metallierte Phosphan Cp(CO)<sub>2</sub>W-PR-CH=PR (IR (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>,  $\nu(\text{CO})$ , cm<sup>-1</sup>): 2004, 1920, 1901); Decarbonylierung setzt bei Raumtemperatur ein.
- [9] Symmetrisch koordiniertes 1,3-Diphosphaallylfragment: R. Appel, W. Schuhn, F. Knoch, *Angew. Chem.* 97 (1985) 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 420.
- [10] a) E. Groß, K. Jörg, K. Fiederling, H. Göttlein, W. Malisch, R. Boese, *Angew. Chem.* 96 (1984) 705; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 738; b) K. Jörg, W. Malisch, W. Reich, A. Meyer, U. Schubert, *ibid.* 98 (1986) 103 bzw. 25 (1986) 92; c) W. Malisch, M. Schmeuß, W. Malisch, C. Ait, W. S. Sheldrick, noch unveröffentlicht; d) L. D. Hutchins, E. N. Duesler, R. Paine, *Organometallics* 3 (1984) 399; e) D. Gudat, E. Niecke, W. Malisch, H. Hofmückel, A. H. Cowley, A. M. Arif, B. Krebs, M. Dartmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1687.
- [11] a) Die Reaktion von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> mit Metall-Phosphor-Doppelbindungssystemen Cp(CO)<sub>2</sub>W-PR<sub>2</sub> (M = Mo, W) führt zu Ringverbindungen des Typs Cp(CO)<sub>2</sub>W-PR<sub>2</sub>-Fe(CO)<sub>3</sub>, vgl. [10a]; K. Jörg, E. Groß, W. Malisch, noch unveröffentlicht; b) Reaktion von Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> mit Phosphor(m)-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen siehe R. Appel, C. Casser, M. Immenkeppel, F. Knoch, *Angew. Chem.* 96 (1984) 905; *Angew.*

*Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 895; R. H. Neilson, R. J. Thoma, I. Vickovic, W. H. Watson, *Organometallics* 3 (1984) 1132; R. R. Ford, B.-L. Li, R. H. Neilson, R. J. Thoma, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1993.

- [12] **2b**,  $F_p = 120^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^{31}\text{P}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{P1}) = 154.6$  ( $^1J(\text{WP}) = 369.3$  Hz),  $\delta(\text{P2}) = -8.8$  ( $^2J(\text{PP}) = 106.8$  Hz);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta(\text{C1}) = 105.02$  (dd,  $^1J(\text{P2-C}) = 89.3$ ,  $^1J(\text{P1-C}) = 5.6$  Hz); IR ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2002, 1972, 1945, 1927, 1854; Kristallstrukturdaten: monoklin,  $C2/c$ ;  $a = 47.950(14)$ ,  $b = 14.246(6)$ ,  $c = 16.508(6)$  Å;  $\beta = 104.99(3)^\circ$ ;  $V = 10892.8$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.232$  g cm $^{-3}$  für  $Z = 8$ ,  $F(000) = 4128$ ,  $T = 22^\circ\text{C}$ . 11583 unabhängige Reflexe, empirische Absorptionskorrektur, 5726 beobachtete Reflexe mit  $I \geq 2.0\sigma(I)$  ( $[\theta - 2\theta]$ -Scan,  $\Delta\omega = 1.0 + 0.35 \tan \theta$ ,  $(\sin \theta/\lambda)_{\text{max}} = 0.648$ ,  $+h$ ,  $+k$ ,  $\pm l$ ); Lösung durch Patterson-Methoden,  $R = 0.057$ ,  $R_w = 0.050$ ,  $w = 1/\sigma^2(F_o)$  (anisotrop, Phenylring C8-C13 und  $t\text{Bu}$ -Gruppe C111 isotrop, H konstant, 449 Parameter in zwei Blöcken, SHELX 76);  $\Delta\rho_{\text{max}}(\text{final}) = +1.79/-1.63$  e/Å $^3$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51740, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [13] Bildung eines cyclischen 1-Phospha-4-metallabutadien-Liganden am Tricarbonylisenfragment durch metallzentrierte Verknüpfung von Alkinen und Phosphandiyl-Liganden: [5].

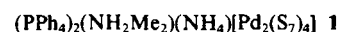
## [Pd $_2$ S $_{28}$ ] $^{4-}$ : Über einen 30gliedrigen Käfig mit einem eingefangenen Kation\*\*

Von Achim Müller\*, Klaus Schmitz, Erich Krickemeyer, Michael Penk und Hartmut Bögge

Frau Professor Marianne Baudler zum 65. Geburtstag gewidmet

Aus Polysulfid-Ionen und Metall-Ionen können aufseherregende Metall-Schwefel-Heterocyclen und -Cluster entstehen<sup>[1]</sup>, da einerseits Polysulfid-Liganden ein variationsreiches Koordinationsverhalten zeigen und andererseits abhängig vom Metall-Zentrum die verschiedenartigen Verknüpfungen möglich sind.

Wir konnten nun durch Umsetzen von Palladiumacetylacetonat in Acetonitril/Dimethylformamid mit einer ethanolischen Ammoniumpolysulfidlösung in Gegenwart der Kationen  $\text{PPh}_4^+$  und  $\text{NH}_2\text{Me}_2^+$  orangerote Kristalle von **1** erhalten und die Verbindung elementaranalytisch, spektroskopisch<sup>[2]</sup>, magnetochemisch<sup>[2]</sup> sowie durch vollständige Kristallstrukturanalyse<sup>[3]</sup> charakterisieren<sup>[4]</sup>.



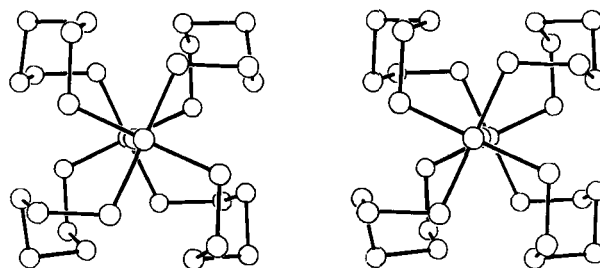
Das Anion von **1**, das etwa  $D_4$ -Symmetrie aufweist, hat eine ungewöhnliche Käfigstruktur (Abb. 1). Der Käfig entsteht durch die Verknüpfung von zwei Pd-Atomen (oder zwei PdS $_4$ -Ebenen, die etwa ein quadratisches Antiprisma bilden) mit vier Polysulfid-Ketten. Alternativ kann es aufgebaut aus zwei etwa senkrecht zueinander angeordneten Tetradecathia-8,16-dipallada-cyclohexadecanen mit gemeinsamen Pd-Atomen formuliert werden. Die Koordination der Pd-Atome entspricht der für Pd $^{II}$ -d $^8$  erwarteten.

Da der Pd-Pd-Abstand 630.0(1) pm beträgt und die übernächsten Schwefelatom-Nachbarn der Pd-Atome etwa in den PdS $_4$ -Ebenen liegen, weist der Käfig einen (relativ) großen Hohlraum auf. In dessen Zentrum befindet sich ein  $\text{NH}_2\text{Me}_2^+$ -Ion, das sicherlich zur Stabilisierung des Käfig-Systems beiträgt. Das Anion in **1** kann daher auch als „Kationen-Anionen-Komplex“  $[\text{Pd}_2(\text{NH}_4)(\text{S}_7)_4]^{3-}$  beschrieben werden. Die vier äquivalenten  $\text{S}_7^{2-}$ -Liganden sind so angeordnet, daß die Schwefelatome abwechselnd kleine (373.3–

[\*] Prof. Dr. A. Müller, K. Schmitz, E. Krickemeyer, M. Penk, Dr. H. Bögge  
Fakultät für Chemie der Universität  
Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1

[\*\*] Der Firma Degussa danken wir für eine Edelmetall-Spende.

A



B

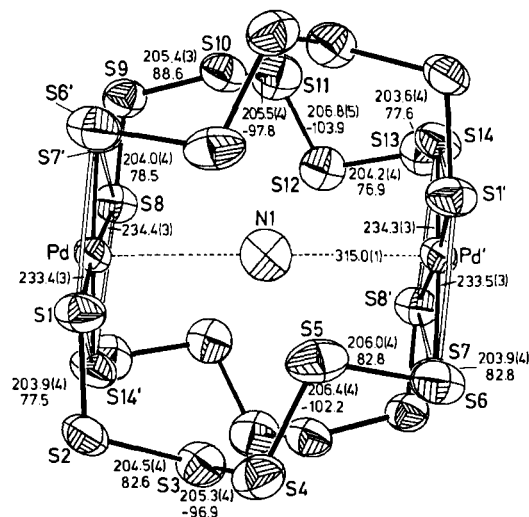


Abb. 1. Struktur des Anions von **1** im Kristall. A) Stereobild mit Blick entlang der Pd-Pd-Achse; B) Blickrichtung entlang der kristallographischen  $C_2$ -Achse mit Bindungslängen [pm] und ausgewählten Torsionswinkeln [°]: Bindungswinkel [°]: S1-Pd-S' (anderer Ring) und S8-Pd-S' (anderer Ring) 89.5(1)–90.4(1), S1-Pd-S8 174.4(1), S7'-Pd-S14' 177.9(1), alle Pd-S-S 112.5(1)–113.3(2), alle S-S-S 105.6(2)–108.2(2); PdS $_4$ -Ebenen in B gesondert gekennzeichnet (S1-S14'-S8-S7' und S1'-S7-S8'-S14).

408.0 pm) und große Abstände (453.3–492.1 pm) zum Käfigzentrum haben. Der Pd-N-Abstand ist 315.0(1) pm. Die Käfige sind bemerkenswerterweise parallel zur Flächendiagonalen  $\vec{a} + \vec{c}$  übereinandergestapelt mit einem Pd-Pd-Abstand von (nur) 741.8 pm und den  $\text{NH}_2\text{Me}_2^+$ -Ionen in den Zwischenräumen.

Eingegangen am 10. Februar 1986 [Z 1664]

[1] A. Müller, E. Diemann, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 30, im Druck; M. Draganjac, T. B. Rauchfuss, *Angew. Chem.* 97 (1985) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 743.

[2] IR (Festkörper/CsI-Preßling): 482 (w), 453 (w) ( $\nu(\text{SS})$ ), 315 (w)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{PdS})$ ); Raman (Festkörper/ $\lambda_e = 647.1$  nm): 488 (s), 462 (m), 435 (w), 419 (m) ( $\nu(\text{SS})$ ), 292 (s)  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}(\text{PdS})$ ); (aufgeführt sind lediglich charakteristische Banden unterhalb 500  $\text{cm}^{-1}$ ); UV/VIS (Festkörper/Reflexion/Cellulose): 475 (sh), 375 nm; **1** ist diamagnetisch (ohne Korrektur).

[3]  $C2/c$ ,  $a = 2094.9(10)$ ,  $b = 1469.6(6)$ ,  $c = 2586.9(12)$  pm,  $\beta = 109.89(3)^\circ$ ;  $V = 7489.1 \cdot 10^6$  pm $^3$ ;  $Z = 4$ ;  $R = 0.075$  für 5775 unabhängige Reflexe ( $F_o > 3.92\sigma(F_o)$ ); Syntex P2 $_1$ -Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator. Das aus Einkristalldaten berechnete Pulverdiffraktogramm stimmt mit dem gemessenen überein. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51798, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[4] Schwarzes  $[\text{NEt}_4][\text{Pd}(\text{S}_4)_2]$  konnte ebenfalls synthetisiert und strukturell charakterisiert werden.